



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08G 77/26, 77/388		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/16110 (43) Date de publication internationale: 30 mai 1996 (30.05.96)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01501</p> <p>(22) Date de dépôt international: 15 novembre 1995 (15.11.95)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 94/14053 18 novembre 1994 (18.11.94) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): KARRER, Philippe [FR/FR]; 38, rue de Créqui, F-69006 Lyon (FR). MIGNANI, Gérard [FR/FR]; 2, avenue des Frères-Lumière, F-69008 Lyon (FR).</p> <p>(74) Mandataire: TROLLIET, Maurice; Rhône Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, Crit-Carrières, Boîte Postale 62, F-69192 Saint-Fons Cédex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, FI, HU, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>	

(54) Title: SILICONE COMPOUNDS HAVING STERICALLY HINDERED CYCLIC AMINE FUNCTIONS AND COMPATIBILISING FUNCTIONS, AND USE THEREOF FOR LIGHT AND HEAT STABILISATION OF POLYMERS

(54) Titre: COMPOSES SILICONES A FONCTIONS AMINES CYCLIQUES STERIQUEMENT ENCOMBREES ET A FONCTIONS COMPATIBILISANTES ET LEUR UTILISATION DANS LA STABILISATION LUMIERE ET THERMIQUE DES POLYMERES

(57) Abstract

Mixed polyorganosiloxanes having, per molecule, (i) at least one functional siloxyl unit (I): $(R^1)_aXSi(O)_{(3-a)}_2$, wherein R^1 is a C₁₋₄ alkyl radical or phenyl, X contains a secondary or tertiary cyclic amine function bound to the silicon via a -Si-A-C bond, where A is a hydrogen atom or a radical -CH₂-CHR²-COO- (R^2 being a hydrogen atom or a C₁₋₃ alkyl radical), and a is 0, 1 or 2; (2i) at least one other functional unit (II): $(R^1)_bWSi(O)_{(3-b)}_2$, wherein W is a compatibilising function, particularly an alkyl radical having more than 10 carbon atoms, and b is 0, 1 or 2; and optionally (3i) at least one other unit (III): $(R^1)_d(H)_eSi(O)_{(4-(d+e))_2}$, wherein d is 0, 1, 2 or 3, e is 0 or 1, and the sum of d + e is no greater than 3. The use of such polyorganosiloxanes in polymers, in particular for improving the light-stability thereof, is also disclosed.

(57) Abrégé

La présente invention concerne des polyorganosiloxanes mixtes ayant par molécule: (i) au moins un motif siloxyle fonctionnel (I): $(R^1)_aXSi(O)_{(3-a)}_2$, où R^1 représente un radical alkyle en C1 à C4 ou phényle, X renferme une fonction amine cyclique secondaire ou tertiaire, liée au silicium par une liaison -Si-A-C avec A étant un atome d'oxygène ou le radical -CH₂-CHR²-COO- (R^2 étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C1 à C3), et a = 0, 1 ou 2; (2i) au moins un autre motif fonctionnel (II): $(R^1)_bWSi(O)_{(3-b)}_2$, où W représente une fonction compatibilisante consistant notamment en un radical alkyle ayant plus de 10 atomes de carbone et b = 0, 1 ou 2; et éventuellement (3i) au moins un autre motif (III): $(R^1)_d(H)_eSi(O)_{(4-(d+e))_2}$, où d = 0, 1, 2 ou 3, et e = 0 ou 1, et la somme d + e est au plus égale à 3. La présente invention concerne également l'utilisation de pareils polyorganosiloxanes dans les polymères pour améliorer notamment leur photostabilisation.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

COMPOSES SILICONES A FONCTIONS AMINES CYCLIQUES STERIQUEMENT ENCOMBREES ET A FONCTIONS COMPATIBILISANTES ET LEUR UTILISATION DANS LA STABILISATION LUMIERE ET THERMIQUE DES POLYMERES

5

La présente invention concerne, dans son premier objet, de nouveaux composés silicones mixtes comprenant dans leur structure des fonctions amines cycliques stériquement encombrées liées aux atomes de silicium par des liaisons Si-O-C ou Si-alkylènecarbonyloxy-C, et d'autres fonctions liées aux silicium par des liaisons Si-C compatibilisantes. Elle concerne aussi, dans un second objet, des procédés de préparation desdits composés silicones. Elle concerne encore, dans un troisième objet, l'utilisation de pareils composés dans les polymères pour améliorer leur résistance contre la dégradation sous l'effet des radiations ultra-violettes (UV), de l'oxygène de l'air et de la chaleur.

15 En effet, les polymères organiques, et plus particulièrement les polyoléfines et les polyalcadiènes, subissent une dégradation lorsqu'ils sont soumis aux agents extérieurs et notamment à l'action combinée de l'air et des radiations ultra-violettes solaires.

Cette dégradation est généralement limitée par l'introduction dans le polymère de petites quantités d'agents stabilisants.

20 Parmi ces stabilisants anti-UV, les amines à encombrement stérique, notamment les tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridines, sont actuellement parmi les plus efficaces.

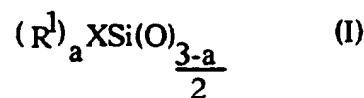
Cependant, en pratique, l'un des problèmes majeurs relatifs à l'utilisation de ces stabilisants anti-UV est d'obtenir un bon compromis entre leur efficacité, qui implique leur mobilité au sein du polymère, et la permanence de leur action, qui implique la mise en oeuvre de molécules à haute masse moléculaire présentant une excellente compatibilité avec les polymères à stabiliser.

Il a été proposé dans l'état antérieur de la technique de faire appel avantageusement à des polyorganosiloxanes portant des fonctions pipéridinyloles stériquement encombrées. Comme documents illustrant cet état antérieur, on peut par exemple citer les documents brevets JP-A-01/096259, EP-A-0 338 393, EP-A-0 343717, EP-A-0 358 190, EP-A-0 388 321 et EP-A-0 491 659. Dans ces documents, on décrit des organopolysiloxanes porteurs de fonctions pipéridinyloles stériquement encombrées dont le groupe pipéridinylole peut être relié à l'atome de silicium par une liaison Si-O-C (cf. en particulier EP-A-0-343 717 et EP-A-0 358 190) ou une liaison Si-alkylènecarbonyloxy-C (cf. en particulier EP-A-0 358 190, EP-A-0 388 321 et EP-A-0 491 659).

Poursuivant des travaux dans ce domaine de la technique, la Demanderesse a trouvé de nouveaux polyorganosiloxanes mixtes porteurs d'une part de fonction(s) amine(s) stériquement encombrée(s) liée(s) au silicium par une simple liaison Si-O-C ou Si-alkylènecarbonyloxy-C, et d'autre part de fonction(s) particulière(s) à action 5 compatibilisante liée au silicium par une liaison Si-C, qui sont doués de propriétés utiles pour améliorer la résistance des polymères contre leur dégradation sous l'effet des radiations UV, de l'oxygène de l'air et de la chaleur.

Plus précisément, la présente invention concerne dans son premier objet un polyorganosiloxane comprenant par molécule au moins 3 motifs siloxyles dont :

10 - au moins un motif siloxyle fonctionnel de formule :

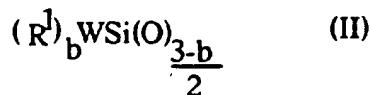


dans laquelle :

- les symboles R^1 sont identiques ou différents et représentent un radical 15 hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 4 atomes de carbone et phényle ;
- le symbole X représente un groupe monovalent de formule -A-Z où :
 - A est un radical divalent choisi parmi un atome d'oxygène et un radical de formule $-CH_2-CHR^2-COO-$ avec R^2 étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 3 atomes de carbone, la 20 valence libre portée par l'atome de carbone étant reliée à l'atome de silicium;
 - le symbole Z représente un groupe monovalent, dont la valence libre est portée par un atome de carbone, comportant une fonction amine secondaire ou tertiaire, comprise dans une chaîne hydrocarbonée cyclique comportant 25 de 8 à 30 atomes de carbone, dans laquelle les deux atomes de carbone cyclique situés dans les positions α et α' par rapport à l'atome d'azote cyclique ne comportent pas d'atome d'hydrogène ;
- a est un nombre choisi parmi 0, 1 et 2 ; et

- au moins un autre motif siloxyle fonctionnel de formule :

30



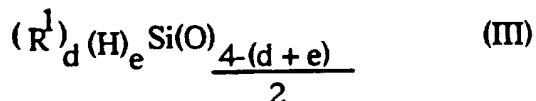
dans laquelle :

- les symboles R^1 ont les mêmes significations que celles données ci-avant à propos de la formule (I) ;

- le symbole W représente un groupe monovalent à fonction compatibilisante choisi parmi : un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant plus de 10 atomes de carbone ; un radical de formule $-R^3-COO-R^4$ dans laquelle R^3 représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 5 à 20 atomes de carbone et R^4 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone ; un radical de formule $-R^5-O-(R^6-O)_c-R^7$ dans laquelle R^5 représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 3 à 15 atomes de carbone, R^6 représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 3 atomes de carbone, c est un nombre de 0 à 10 et R^7 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone ou un radical acyle $-CO-R^8$ où R^8 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 11 atomes de carbone ;
- b est un nombre choisi parmi 0, 1 et 2.

Le polyorganosiloxane comporte, éventuellement en outre, au moins un autre motif siloxyle de formule :

15



dans laquelle :

- les symboles R^1 ont les mêmes significations que celles données ci-avant à propos de la formule (I) ;
- d est un nombre choisi parmi 0, 1, 2 et 3 ;
- e est un nombre choisi parmi 0 et 1 ;
- la somme $d + e$ est au plus égale à 3.

Les motifs siloxyles de formule (I) quand il y en a plus de deux, peuvent être identiques ou différents entre eux ; la même remarque s'applique également aux motifs siloxyles de formules (II) et (III).

Dans le présent mémoire on comprendra que l'on définit par :

- "fonctions amines" : les groupes monovalents Z non équipés de la rotule A par l'intermédiaire de laquelle ils sont liés aux atomes de silicium ;
- 30 - "fonctions compatibilisantes" : les groupes monovalents W qui sont directement liés aux atomes de silicium (on forme alors dans ce cas des liaisons Si-C) ;
- "organopolysiloxanes à rotule oxygène" : les polymères mixtes selon l'invention dans la structure desquels les fonctions amines sont liées aux atomes de silicium par l'intermédiaire de la rotule A = $-O-$ (on forme alors dans ce cas des liaisons Si-O-C) ;
- 35 - "organopolysiloxanes à rotule carboxylate" : les polymères mixtes selon l'invention dans la structure desquels les fonctions amines sont liées aux atomes de silicium par

l'intermédiaire de la rotule A = -CH₂-CHR²-COO- (on forme alors dans ce cas des liaisons Si-CH₂-CHR²-COO-C).

Compte-tenu des valeurs que peuvent prendre les symboles a, b, d et e on doit comprendre encore que les polyorganosiloxanes mixtes selon l'invention peuvent donc 5 présenter une structure linéaire, cyclique, ramifiée (résine) ou un mélange de ces structures. Lorsqu'il s'agit de polymères linéaires, ceux-ci peuvent éventuellement présenter jusqu'à 50 % en mole de ramification [motifs de types "T" (RSiO_{3/2}) et/ou "Q" (SiO_{4/2})].

Lorsqu'il s'agit de résines polyorganosiloxanes, celles-ci sont constituées d'au 10 moins deux types de motifs siloxyles différents, à savoir des motifs "M" (R₃SiO_{1/2}) et/ou "T" et éventuellement des motifs "D" (R₂SiO_{2/2}) ; le rapport nombre de motifs "M" / nombre de motifs "Q" et/ou "T" est en général compris entre 4/1 et 0,5/1, et le rapport nombre de motifs "D" / nombre de motifs "Q" et/ou "T" est en général compris entre 0 à 100/1.

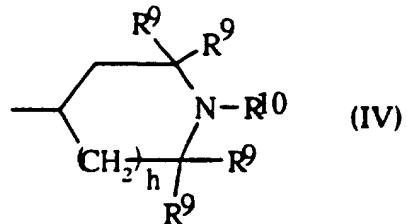
15 De manière avantageuse, les nombres des motifs de formules (I), (II) et éventuellement (III) sont tels que les polyorganosiloxanes mixtes selon l'invention contiennent :

- au moins 0,5 % molaire, de préférence de 10 à 90 % molaire, de fonctions amines, et
- 20 - au moins 0,5 % molaire, de préférence de 10 à 90 % molaire, de fonctions compatibilisantes. Les % molaires indiqués expriment le nombre de moles de fonctions pour 100 atomes de silicium.

25 Les radicaux R¹ préférés sont : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle ; de manière plus préférentielle, au moins 80 % molaire des radicaux R¹ sont des méthyles.

La rotule carboxylate préférée est choisie parmi les radicaux divalents -CH₂-CH₂-COO- et -CH₂-CH(CH₃)-COO-.

30 Les fonctions amines Z préférées sont choisies parmi les fonctions amines, secondaires ou tertiaires, comprises dans une chaîne hydrocarbonée cyclique, de formule :



dans laquelle :

- les radicaux R^9 , identiques ou différents entre eux, sont choisis parmi les radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 3 atomes de carbone, phényle et benzyle,
- R^{10} est choisi parmi un atome d'hydrogène, les radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, les radicaux alkylcarbonyles où le reste alkyle est un reste linéaire ou ramifié ayant de 1 à 8 atomes de carbone, les radicaux phényle et benzyle et un radical O^\cdot ;
- h est un nombre choisi parmi 0 et 1.

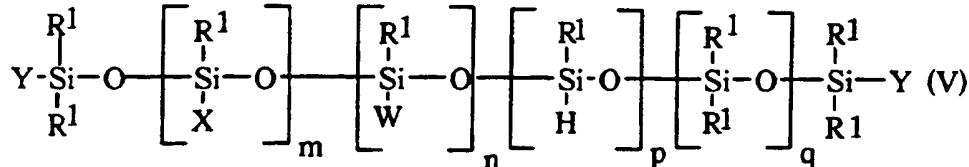
De manière plus préférentielle, les fonctions amines Z sont choisies parmi celles de formule (IV) dans laquelle les radicaux R^9 sont des méthyles, le radical R^{10} représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et h est un nombre égal à 1.

Les fonctions compatibilisantes W préférées sont choisies : parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 11 à 30 atomes de carbone ; un radical de formule $-R^3-COO-R^4$ dans laquelle R^3 représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 8 à 12 atomes de carbone et R^4 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; un radical de formule $-R^5-O-(R^6-O)_c-R^7$ dans laquelle R^5 représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 9 à 12 atomes de carbone, R^6 représente un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 2 à 3 atomes de carbone, c est un nombre de 0 à 6 et R^7 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical acyle $-CO-R^8$ où R^8 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 3 atomes de carbone.

De manière plus préférentielle, les fonctions compatibilisantes W sont choisies parmi les radicaux n-undécyle, n-dodécyle, n-tridécyle, décaméthylène carboxylate de méthyle ou d'éthyle.

La présente invention, prise dans son premier objet, vise plus précisément encore :

- des copolymères polydiorganosiloxanes mixtes, linéaires, statistiques, séquencés ou à blocs, de formule moyenne :



30

dans laquelle :

- les symboles R^1 , X et W ont les significations générales données ci-avant à propos les formules (I) et (II) ;

- les symboles Y représente un radical monovalent choisi parmi R^1 , X, W et un atome d'hydrogène ;
- m est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 180 ;
- n est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 180 ;

5 • p est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 10 ;

- q est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 100 ;
- avec les conditions selon lesquelles :

- si m et n sont différents de 0 : la somme $m + n + p + q$ se situe dans l'intervalle allant de 5 à 200 ; le rapport $100 m / m + n + p + q + 2 \geq 0,5$; et

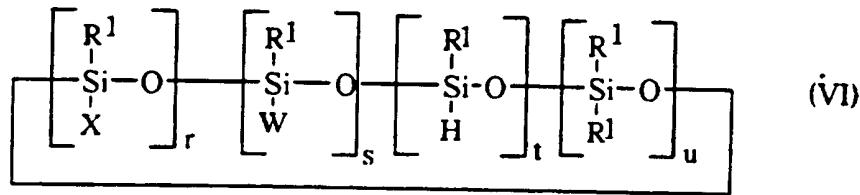
10 le rapport $100 n / m + n + p + q + 2 \geq 0,5$, ce rapport étant identique ou différent du précédent rapport ;

- si $m = 0$ et n est différent de 0 : au moins un des substituants Y représente le radical X ; la somme $m + n + p + q$ se situe dans l'intervalle allant de 5 à 100 ; et le rapport $100 n / m + n + p + q + 2 \geq 0,5$;

15 - si m est différent de 0 et $n = 0$: au moins un des substituants Y représente le radical W ; la somme $m + n + p + q$ se situe dans l'intervalle allant de 5 à 100 ; et le rapport $100 m / m + n + p + q + 2 \geq 0,5$; et

- si $m = 0$ et $n = 0$: la somme $p + q$ se situe dans l'intervalle allant de 5 à 100 ; l'un des substituants Y étant le radical X ; et l'autre substituant Y étant le radical W ;

20 et ceux de formule moyenne :



25 dans laquelle :

- les symboles R^1 , X et W ont les significations générales données ci-avant à propos des formules (I) et (II) ;
- r est un nombre entier ou fractionnaire allant de 1 à 9 ;
- s est un nombre entier ou fractionnaire allant de 1 à 9 ;

30 • t est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 0,5 ;

- u est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 5 ;
- la somme $r + s + t + u$ se situe dans l'intervalle allant de 3 à 10.

Les polymères de formule (V) qui sont préférés (polymères dits PL1) ou très préférés (polymères dits PL2), sont ceux pour lesquels :

35 ★ selon une première modalité :

- les symboles Y représentent R^1 ;
- m est un nombre entier ou fractionnaire allant de 1 à 90 ;
- n est un nombre entier ou fractionnaire allant de 1 à 90
- p est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 5 ;
- 5 • q est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 50 ;
- la somme $m + n + p + q$ est un nombre entier ou fractionnaire allant de 10 à 100 ;
- le rapport $100m / m + n + p + q + 2$ se situe dans l'intervalle allant de 10 à 90 ;
- le rapport $100n / m + n + p + q + 2$ se situe dans l'intervalle allant de 10 à 90, ce rapport étant identique ou différent du rapport précédent ;
- 10 • les radicaux R^1 , X et W possèdent simultanément les définitions préférentielles (dans le cas des polymères PL1) ou plus préférentielles (dans le cas des polymères PL2) données ci-avant à propos de chacun d'eux ;
 - ★ selon une seconde modalité :
 - m = 0 et n = 0 ;
- 15 • un des substituants Y est le radical X, tandis que l'autre substituant Y est le radical W ;
- p = 0 ;
- q est un nombre entier ou fractionnaire allant de 5 à 10 ;
- les radicaux R^1 , X et W possèdent simultanément les définitions préférentielles (dans
- 20 le cas des polymères PL1) ou plus préférentielles (dans le cas des polymères PL2) données ci-avant à propos de chacun d'eux.

Les polymères de formule (VI) qui sont préférés (polymères dits PC1) ou très préférés (polymères dits PC2), sont ceux pour lesquels :

- r est un nombre entier ou fractionnaire allant de 1 à 4,5 ;
- 25 • s est un nombre entier ou fractionnaire allant de 1 à 4,5 ;
- t est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 0,25 ;
- u est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 2,5 ;
- la somme $r + s + t + u$ est un nombre entier ou fractionnaire allant de 3 à 5 ;
- les radicaux R^1 , X et W possèdent simultanément les définitions préférentielles (dans
- 30 le cas des polymères PC1) ou plus préférentielles (dans le cas des polymères PC2) données ci-avant à propos de chacun d'eux.

De manière avantageuse, les organopolysiloxanes mixtes de l'invention à rotule oxygène peuvent être obtenus à partir, et ceci constitue une première modalité du second objet de l'invention :

- 35 • des organohydrogénopolysiloxanes (H) correspondants, qui sont exempts de fonction(s) amine(s) Z équipée(s) de la rotule oxygène et de fonction(s) compatibilisante(s) W,

- du (ou des) composé(s) organique(s) hydroxylé(s) (Ψ) dont dérive(nt) la (ou les) fonction(s) amine(s) Z équipée(s) de la rotule oxygène,
- du (ou des) composé(s) éthyléniquement insaturé(s) en bout de chaîne Ξ dont dérive(nt) la (ou les) fonction(s) W.

5 Ainsi, les polyorganosiloxanes mixtes de l'invention à rotule oxygène peuvent être obtenus par réaction de déshydrogénocondensation et d'addition (hydrosilylation) simultanées ou, de préférence, par réactions de déshydrogénocondensation puis d'addition (hydrosilylation) successives, ce à partir : des organohydrogénopolysiloxanes (H) correspondants exempts des fonctions Z équipée(s) de la rotule oxygène et W, du 10 (ou des) composé(s) organique(s) hydroxylé(s) (Ψ) dont dérive(nt) la (ou les) fonction(s) Z équipée(s) de la rotule oxygène, et du (ou des) composé(s) éthyléniquement insaturé(s) en bout de chaîne (Ξ) dont dérive(nt) la (ou les) fonction(s) W.

Ces réactions de déshydrogénocondensation et d'hydrosilylation peuvent être réalisées à une température de l'ordre de 20 à 200°C, de préférence de l'ordre de 60 à 15 120°C, en présence d'un catalyseur à base d'un métal du groupe du platine ; on peut citer en particulier les dérivés et complexe du platine décrits dans US-A-3 715 334, US-A-3 814 730, US-A-3 159 601, US-A-3 159 662.

Les quantités de catalyseur mises en oeuvre sont de l'ordre de 1 à 300 parties par million, exprimées en métal par rapport au milieu réactionnel.

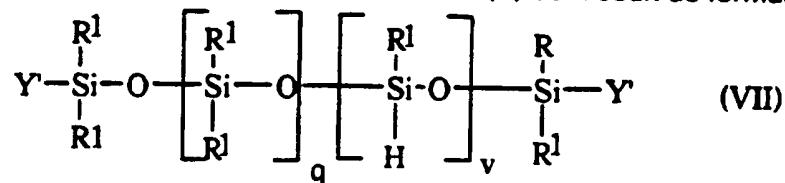
20 Dans la définition de la "mole de (Ψ)", on considérera comme entité élémentaire la fonction OH susceptible de réagir avec (H) par déshydrogénocondensation. De même dans la définition de la "mole de (Ξ)", on considérera comme entité élémentaire l'insaturation oléfinique susceptible de réagir avec (H) par hydrosilylation.

25 Les quantités de réactifs pouvant être mises en oeuvre correspondent généralement à un rapport molaire $[(\Xi) + (\Psi)] / \text{SiH}$ [de (H)] qui est de l'ordre de 1 à 5, de préférence de l'ordre de 1 à 2.

Les réactions de déshydrogénocondensation et d'hydrosilylation peuvent avoir lieu en masse ou, de préférence, au sein d'un solvant organique volatil tel que le toluène, le xylène, le méthylcyclohexane, le tétrahydrofurane, l'heptane, l'octane ou l'isopropanol ; 30 le milieu réactionnel peut contenir en outre un agent tampon consistant notamment en un sel alcalin d'un acide monocarboxylique comme par exemple l'acétate de sodium.

En fin de réactions, les polyorganosiloxanes mixtes bruts qui sont obtenus peuvent être purifiés notamment par passage sur une colonne remplie d'une résine échangeuse d'ions et/ou par simple dévolatilisation des réactifs introduits en excès et 35 éventuellement du solvant mis en oeuvre, par un chauffage opéré entre 100 et 180°C sous pression réduite.

Les organohydrogénopolysiloxanes (H) servant par exemple à la préparation des polydiorganosiloxanes mixtes linéaires de formule (V) sont ceux de formule :



dans laquelle :

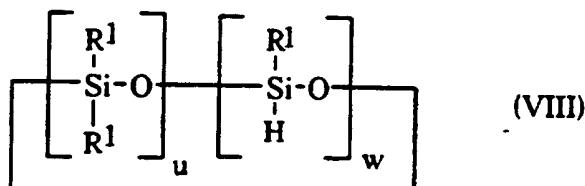
5 • les symboles R^1 et q ont les significations générales ou préférentielles données ci-
avant à propos de la formule (V) ;

• les symboles Y' représentent R^1 ou un atome d'hydrogène ;

• v est un nombre entier ou fractionnaire égal à $m + n + p$;

• avec la condition selon laquelle, si $v = 0$, q est un nombre se situant dans l'intervalle
10 allant de 5 à 100 et les deux radicaux Y' représentent un atome d'hydrogène.

Les organohydrogénopolysiloxanes (H) servant par exemple à la préparation des polydiorganosiloxanes mixtes cycliques de formule (VI) sont ceux de formule :



15

dans laquelle :

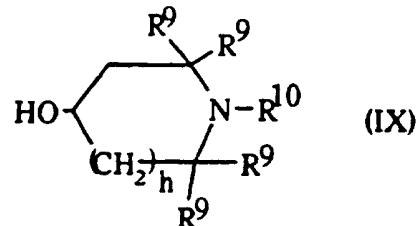
• les symboles R^1 et u ont les significations générales ou préférentielles données ci-
avant à propos de la formule (VI) ;

• w est un nombre entier ou fractionnaire égal à $r + s + t$;

20 • la somme $u + w$ se situe dans l'intervalle allant de 3 à 10.

De tels organohydrogénopolysiloxanes (H) de formules (VII) et (VIII) sont connus
dans la littérature et, pour certains, ils sont disponibles dans le commerce.

Les composés organiques hydroxylés (Ψ), dont dérivent les fonctions Z équipées
de la rotule oxygène (ou encore : dont dérivent les groupes monovalents X), sont de
25 préférence ceux de formule :



dans laquelle les symboles R^9 , R^{10} et h ont les significations générales ou préférentielles données ci-avant à propos de la formule (IV).

Comme composés (Ψ), on peut citer à titre d'exemples : l'hydroxy-4 tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine, l'hydroxy-4 pentaméthyl-1,2,2,6,6 pipéridine.

5 Les composés insaturés (Ξ), dont dérivent les fonctions W sont des composés présentant une insaturation éthylénique, située en bout de chaîne, susceptible de réagir en hydrosilylation en présence d'un catalyseur à base d'un métal du groupe du platine.

Comme composés (Ξ), on peut citer à titre d'exemples : l'undécène-1, le dodécène-1, le tridécène-1, l'undécenoate de méthyle ou d'éthyle.

10 De manière avantageuse, les organopolysiloxanes mixtes de l'invention à rotule carboxylate peuvent être obtenus à partir, et ceci contribue à une seconde modalité du second objet de l'invention, :

- des organohydrogénopolysilanes (H) correspondants, qui sont exempts de fonction(s) amine(s) Z équipée(s) de la rotule carboxylate et de fonction(s) 15 compatibilisante(s) W ,
- du (ou des) composé(s) organique(s) éthyléniquement insaturé(s) en bout de chaîne (Ψ') dont dérive(nt) la (ou les) fonction(s) amine(s) Z équipée(s) de la rotule carboxylate,
- du (ou des) composé(s) éthyléniquement insaturé(s) en bout de chaîne (Ξ) dont 20 dérive(nt) la (ou les) fonction(s) W .

Ainsi les polyorganosiloxanes mixtes de l'invention à rotule carboxylate peuvent être obtenus par réaction d'additions (hydrosilylations) simultanées ou successives, ce à partir : des organohydrogénopolysilanes (H) correspondants exempts des fonctions Z équipée(s) de la rotule carboxylate et W , du (ou des) composé(s) organique(s) 25 éthyléniquement insaturé(s) en bout de chaîne (Ψ') dont dérive(nt) la (ou les) fonction(s) Z équipée(s) de la rotule carboxylate, et du (ou des) composé(s) éthyléniquement insaturé(s) en bout de chaîne (Ξ) dont dérive(nt) la (ou les) fonction(s) W .

Lesdites réactions d'hydrosilylations simultanées ou successives peuvent être réalisées dans les mêmes conditions opératoires (notamment : nature et quantité de 30 catalyseur ; températures de réaction ; nature des solvants optionnels) que celles décrites ci-avant dans le cadre des réactions de déshydrogénocondensation et d'additions présidant à la préparation des polyorganosiloxanes mixtes à rotule oxygène.

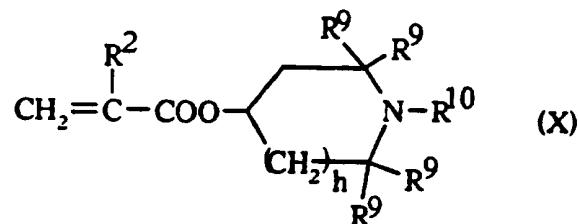
Selon une modalité préférée, lesdites réactions d'hydrosilylations simultanées ou successives sont réalisées en présence d'un agent inhibiteur de polymérisation 35 radicalaire choisi notamment parmi : des monophénols alkylés ou alkoxyliés [comme par exemple le para-méthoxyphénol, le bis(ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phenyl)méthane

et leur mélanges]. La quantité pondérale d'un pareil agent, exprimée par rapport au poids du milieu réactionnel, est comprise en général entre 0,001 % et 0,1 %.

Dans la définition de la "mole de (Ψ')", on considérera ici comme entité élémentaire l'insaturation oléfinique susceptible de réagir avec (H) par hydrosilylation ; le 5 rapport molaire [$(\Psi') + (\Xi)$] / SiH [de (H)] varie là aussi entre 1 et 5 et, de préférence entre 1 et 2.

Les composés organiques insaturés (Ψ') dont dérivent les fonctions Z équipées de la rotule carboxylate (ou encore : dont dérivent les groupes monovalents X), sont de préférence ceux de formule :

10



dans laquelle les symboles R², R⁹, R¹⁰ et h ont les significations générales ou préférentielles données ci-avant à propos de la définition du symbole X et de la formule 15 (IV).

Comme composés (Ψ'), on peut citer à titre d'exemples : le (méth)acrylate de tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinyle-4, le (méth)acrylate de pentaméthyl-1,2,2,6,6 pipéridinyle-4. Ces composés sont connus dans la littérature (cf. en particulier W. LAU et Coll., J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem., 30 (1992) pages 983 et suivantes) et ils 20 peuvent être préparés par réaction du composés pipéridinol sur le (méth)acrylate de méthyle en présence d'un catalyseur à base d'un alcoolate métallique.

Les polyorganosiloxanes mixtes selon l'invention peuvent être utilisés comme stabilisants contre la dégradation lumière oxydante et thermique des polymères organiques, et ceci constitue le troisième objet de l'invention.

25 A titre d'exemple de tels polymères organiques, on peut citer les polyoléfines, les polyuréthannes, les polyamides, les polyesters, les polycarbonates, les polysulfones, les polyéthers-sulfones, les polyéthers-cétones, les polymères acryliques, leurs copolymères et leurs mélanges.

30 Parmi ces polymères, les composés de l'invention ont une action plus particulièrement efficace avec les polyoléfines et les polyalcadiènes tels que le polypropylène, le polyéthylène haute densité, le polyéthylène basse densité linéaire, le polyéthylène basse densité, le polybutadiène, leurs copolymères et leurs mélanges.

Compte-tenu des larges possibilités de variations des nombres relatifs des différents motifs siloxyles présents dans la chaîne siloxanique des composés mixtes de l'invention, cesdits composés peuvent être facilement adaptables aux différents problèmes à résoudre.

5 Un autre objet encore de la présente invention consiste donc dans les compositions de polymère organique stabilisé contre les effets néfastes de la chaleur et des UV par une quantité efficace d'au moins un composé polyorganosiloxane mixte.

Habituellement ces compositions contiennent de 0,04 à 20 milliéquivalents en fonction(s) amine(s) stériquement encombrée(s) pour 100 g de polymère à stabiliser.

10 De préférence les compositions polymériques stabilisées selon l'invention contiennent de 0,20 à 4 milliéquivalents en fonction(s) amine(s) stériquement encombrée(s) pour 100 g de polymère.

15 A titre indicatif, généralement les compositions polymériques stabilisées contiennent de 0,01 % à 5 % en poids de composé polyorganosiloxane mixte par rapport au polymère.

L'addition des composés polyorganosiloxanes mixtes peut être effectuée pendant ou après la préparation des polymères.

20 Ces compositions peuvent contenir en outre tous les additifs et stabilisants utilisés habituellement avec les polymères qu'elles contiennent. Ainsi on peut mettre en oeuvre les stabilisants et additifs suivants : des antioxydants comme des monophénols alkylés, des hydroquinones alkylées, des sulfures de diphenyles hydroxylés, des alkylidène-bis-phénols, des composés benzyliques, des acylamino-phénols, des esters ou des amides de l'acide (di-tertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phényl)-3 propionique, des esters de l'acide (dicyclohexyl-3,5 hydroxy-4 phényl)-3 propionique ; des stabilisants lumière comme des 25 esters d'acides benzoïques éventuellement substitués, des esters acryliques, des composés du nickel, des oxalamides ; des phosphites et phosphonites ; des désactivants de métaux ; des composés destructeurs de peroxydes ; des stabilisants de polyamide ; des agents de nucléation ; des charges et agents de renforcement ; d'autres additifs comme par exemple des plastifiants, des pigments, des azurants optiques, des 30 ignifugeants.

Les compositions de polymères ainsi stabilisées peuvent être appliquées sous les formes les plus variées, par exemple sous la forme d'objets moulés, de feuilles, de fibres, de matériaux cellulaires (mousse), de profilés ou de produits de revêtement, ou comme feuillages (liants) pour peintures, vernis, colles ou ciments.

35 Les exemples suivants illustrent la présente invention.

Dans ces exemples, par concentration théorique de fonctions amines Z, exprimée en milliéquivalents (méq) pour 100 g d'huile silicone, on entend la concentration qu'aurait l'huile silicone si la totalité des fonctions amines engagées était greffée.

5 Exemple 1

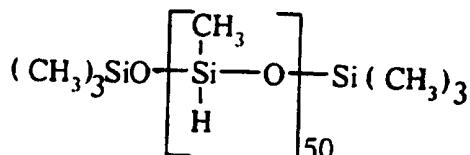
Exemple de préparation d'un organopolysiloxane mixte à rotule oxygène

Dans un réacteur de 250 cm³, équipé d'un système d'agitation central et dont le volume intérieur est maintenu sous une atmosphère d'azote sec, on introduit 25 g (0,159 mole) d'hydroxy-4 tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine, 100 cm³ de toluène sec, 0,01 g d'acétate de sodium et 22 nm³ (ou μ l) d'une solution dans le divinyltétraméthyldisiloxane d'un complexe du platine à 12 % en poids de platine ligandé par du divinyltétraméthyldisiloxane (catalyseur de Karstedt).

On porte le milieu réactionnel à 100°C, puis on coule, progressivement, sur une période de 3 heures, 20 g d'une huile polyméthylhydrogénosiloxane (soit 0,316 mole de fonctions Si-H) dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Mn = 3160 g ;
- 1580 méq. H/100 g ;
- structure moyenne :

20



Après avoir coulé l'huile à fonctions hydrogénosilyles en 3 heures, on laisse réagir le milieu réactionnel à 100°C pendant 24 heures. Au bout de ce temps, le taux de transformation des fonctions hydrogénosilyles est de 34 % (en mole).

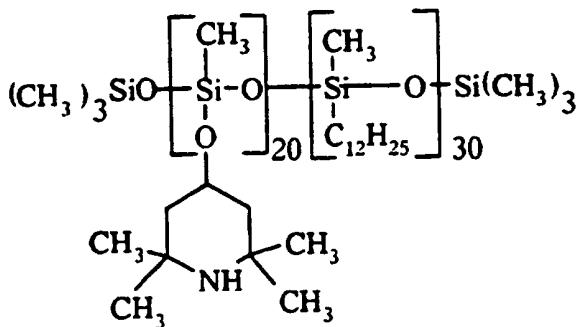
On additionne ensuite progressivement par coulée, sur une période d'une heure, 75 g (0,44 mole) de dodécène-1 à 95 % en poids. Après avoir coulé le dodécène, on laisse réagir le milieu réactionnel à 100°C pendant 8 heures. Le taux de transformation des fonctions hydrogénosilyles est complet.

Le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante (23°C), puis il est lavé par extraction avec 100 cm³ d'eau. La phase organique résiduelle est concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif en opérant un chauffage à 160°C, sous une pression réduite de 0,67.10²Pa, pendant 3 heures. On récupère ainsi 65 g d'une huile limpide dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Mn = 11300 g ;

- 178,5 méq. de fonctions amines Z / 100 g, pour une théorie de 222 méq/100 g (cette indice de basicité est mesurée par titration de l'huile obtenue au moyen d'une solution d'acide perchlorique 0,02 N) ;
- structure moyenne de l'huile :

5



- proportion de fonctions Z : 38,5 % (en moles de fonctions pour 100 atomes de silicium) ;

10 • proportion de fonctions W : 57,5 %.

Exemple 2

Exemple de préparation d'un organopolysiloxane mixte à rotule oxygène

15

Dans un réacteur de 250 cm³, équipé comme indiqué à l'exemple 1, on introduit 27,3 g (0,159 mole) d'hydroxy-4 pentaméthyl-1,2,2,6,6 pipéridine et 100 cm³ de toluène renfermant 0,012 g d'acéate de sodium. On additionne, en deux fois, 60 nm³ (ou µl) de la solution de catalyseur de Karstedt décrite à l'exemple 1.

20

On porte le milieu réactionnel à 90°C, puis on coule, progressivement, sur une période de 3 heures, 20 g de l'huile polyméthylhydrogénosiloxane mise en oeuvre dans l'exemple 1 (soit 0,316 mole de fonctions Si-H).

25

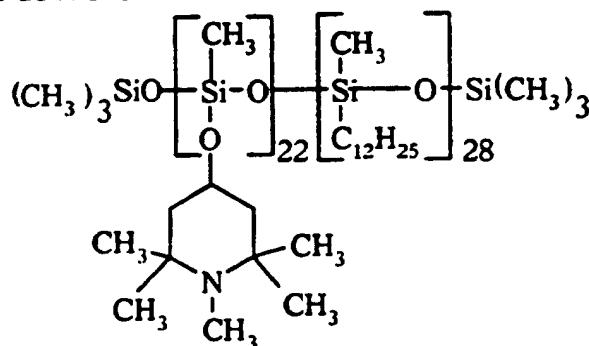
Après avoir coulé l'huile à fonctions hydrogénosilyles en 3 heures, on laisse réagir le milieu réactionnel à 90°C pendant 24 heures. Au bout de ce temps, le taux de transformation des fonctions hydrogénosilyles est de 44,3 % (en mole).

On additionne ensuite progressivement par coulée, sur une période d'1 heure, 60 g (0,356 mole) de dodécène-1 à 95 % en poids. Après avoir coulé le dodécène, on laisse réagir le milieu réactionnel porté à 100°C pendant 6 heures. Le taux de transformation des fonctions hydrogénosilyles est complet.

30

On additionne ensuite 2 g de résine échangeuse d'ions disponible dans le commerce sous la marque déposée Amberlite A21, et on laisse réagir le milieu réactionnel, refroidi à 80°C, pendant 3 heures, puis on le filtre sur membrane "millipore" (porosité de 0,2 µm). Le produit obtenu est ensuite dévolatilisé pendant 2 heures à 5 160°C sous une pression réduite de $0,67 \cdot 10^2$ Pa. On récupère ainsi 32 g d'une huile limpide dont les caractéristiques sont les suivantes :

- $M_n = 11300$ g ;
- 197,8 méq. de fonctions amines Z / 100 g, pour une théorie de 219 méq/100 g ;
- structure moyenne de l'huile :



10

- proportion de fonctions Z : 42,3 % (en moles de fonctions pour 100 atomes de silicium) ;
- proportion de fonctions W : 53,7 %.

15

Exemple 3

Exemple de préparation d'un organopolysiloxane mixte à rotule carboxylate

20 1) - Préparation de méthacrylate de tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinyle-4 :

Dans un réacteur de 250 cm³, muni d'une agitation mécanique centrale, d'un thermomètre et d'une colonne de distillation calorifugée de 45 cm de hauteur, on introduit 0,6 g (0,024 mole) de magnésium et on purge le ciel du réacteur à l'azote ; puis 25 on introduit 10 cm³ de méthanol sec et 0,5 g de dibromo-1,2 éthane. On porte le milieu réactionnel à 45°C, il y a formation d'hydrogène et de diméthoxylate de magnésium.

Une fois le dégagement d'hydrogène terminé, on additionne 40 g (0,25 mole) d'hydroxy-4 tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine, puis 142 g (1,42 mole) de méthacrylate de méthyle (titre massique : 99,8 %), et on porte le milieu réactionnel à sa température de reflux. Le méthanol formé distille.

Une fois la distillation de méthanol terminée, on laisse refroidir le milieu réactionnel à température ambiante (23°C), puis on le verse dans 660 cm³ d'eau. Le mélange obtenu est filtré sur une terre de type "kieselguhr" disponible dans le commerce sous la marque déposée Clarcel DIT 2R. On sépare les deux phases et on extrait la phase aqueuse par 3 fois 200 cm³ de méthacrylate de méthyle. Après lavage de l'ensemble des phases organiques par 50 cm³ d'eau et séchage sur Na₂SO₄, on procède à une concentration du milieu organique à l'aide d'un évaporateur rotatif ; on récupère ainsi 55,3 g d'un solide jaune-clair (rendement en produit isolé : 88,6 % en poids par rapport à la quantité de pipéridinol engagée).

5 Le produit solide obtenu est recristallisé à l'aide d'un mélange de 20 cm³ d'acétone avec 10 cm³ d'eau. Après séchage à température ambiante (23°C) sous 1,33.10² Pa, on récupère 49,1 g de solide blanc dont le point de fusion est de 60°C (mesuré par analyse DSC). Le rendement en produit recristallisé est de 80 %. Les analyses RMN et par infrarouge confirment la structure du produit attendu.

10

15 2) Préparation de l'organopolysiloxane mixte :

Dans un réacteur de 50 cm³, équipé d'un système d'agitation et dont le volume intérieur est maintenu sous une atmosphère d'azote sec, on introduit 13,6 g de toluène sec et 0,003 g d'acétate de sodium que l'on porte à 110°C. On introduit ensuite 20 4,5 nm³ (4,5 µl) de la solution de catalyseur de Karstedt décrite à l'exemple 1.

On coule ensuite simultanément, sur une période de 80 minutes, en maintenant la température à 110°C, d'une part une solution de 12,88 g (0,057 mole) de méthacrylate de tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinyle-4 et de 0,1 g de paraméthoxyphénol dans 9,5 cm³ de toluène sec, et d'autre part 5,25 g de l'huile polyméthylhydrogénosiloxane mise en oeuvre dans l'exemple 1 (0,083 mole de fonctions Si-H).

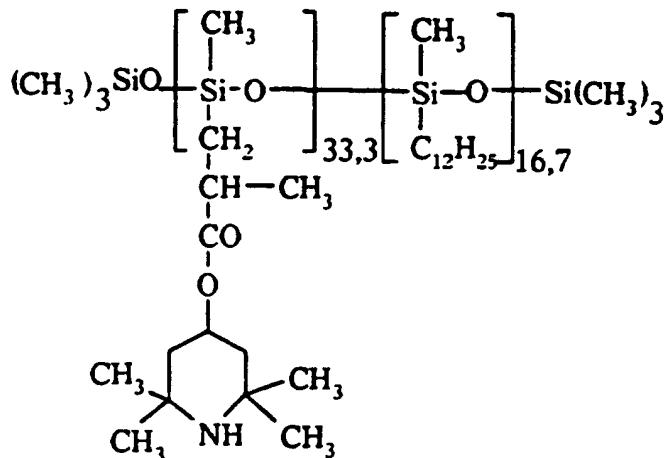
25

30 Après avoir coulé l'huile, on observe que le taux de transformation des fonctions hydrogénosilyles est de 70 %. On introduit alors à nouveau 4,5 nm³ (4,5 µl) de la solution de catalyseur de Karstedt, puis, progressivement sur une période de 20 minutes, 8,13 g (0,048 mole) de dodécène-1 à 95 % en poids en maintenant la température à 110°C. Après avoir coulé le dodécène, on laisse réagir le milieu réactionnel à 110°C pendant 6 heures. Au bout de ce temps le taux de transformation des fonctions hydrogénosilyles est de 100 %.

Le produit obtenu est ensuite dévolatilisé pendant 2 heures à 138°C sous une pression réduite de 0,399.10² Pa. On récupère ainsi 20,12 g d'une huile limpide jaune

35 très claire dont les caractéristiques sont les suivantes :

- $M_n = 13420$ g ;
- 248,3 méq. de fonctions amines Z / 100 g, pour une théorie de 258 méq/100 g
- structure moyenne de l'huile :



5

- de plus la résonnance magnétique nucléaire révèle la présence de 3,3 % molaire de motifs T ;
- proportion de fonctions Z : 64 % (en moles de fonctions pour 100 atomes de silicium) ;
- 10 • proportion de fonctions W : 32 %.

Exemple 4

Exemple de préparation d'un organopolysiloxane mixte à rotule carboxylate

15

1) - Préparation du méthacrylate de pentaméthyl-1,2,2,6,6 pipéridinyle-4 :

Dans un réacteur pentacol de 500 cm³ muni d'une agitation mécanique centrale, d'un thermomètre et d'une colonne de distillation calorifugée de 45 cm de hauteur, on 20 introduit : 0,93 g (0,038 mole) de magnésium. On purge le ciel du réacteur à l'azote, puis on introduit 15 g de méthanol anhydre.

On porte le milieu réactionnel à 45 °C. Il y a formation d'hydrogène et de diméthoxylate de magnésium. Une fois le dégagement d'hydrogène terminé on additionne :

25 - 69,2 g (0,404 mole) d'hydroxy-4 pentaméthyl-1,2,2,6,6 pipéridine (pure à 97 % massique), puis

- 217 g (2,17 moles) de méthacrylate de méthyle (pur à 99,8 % massique),

- 2,17 g de bis (3,5-ditertiobutyl 4-hydroxyphényle)méthane et on porte le milieu réactionnel à sa température de reflux. Le méthanol formé distille pendant environ deux

heures. On coupe alors le chauffage; lorsque la température est descendue à 40 °C, on verse sous agitation 5 cm³ d'eau distillée.

Il se forme un précipité qui est filtré, puis on sèche la phase organique sur du sulfate de sodium anhydre. On filtre à nouveau, puis on concentre le milieu par

5 évaporation de méthacrylate de méthyle à l'évaporateur rotatif (80 °C sous 7,98.10²Pa). De ce milieu concentré, on extrait par distillation sous pression réduite (75 °C sous 0,1.10²Pa) dans une colonne vigreux de 45 cm de haut, 56,7 g (0,233 mole) de méthacrylate de pentaméthyl-1,2,2,6,6 pipéridinyle-4 pur à 98 % (massique).

10

2) - Préparation d'un organopolysiloxane mixte :

Dans un réacteur tetracol de 50 cm³ muni d'une agitation mécanique centrale, d'un thermomètre et d'un réfrigérant à boules, on introduit :

15 - 6,9 g de toluène sec,
- 0,0034 g d'acétate de sodium,
- 2,2 mg de la solution de catalyseur de Karstedt décrite dans l'exemple 1, et
- 0,05 g de bis (3,5-ditertiobutyl 4-hydroxyphényle)méthane

On porte le contenu du réacteur à 108 °C et on inerte le ciel du réacteur avec de 20 l'azote. On coule alors simultanément en 80 minutes et à l'aide de deux seringue séparées :

* d'une part :
- 15 g (0,062 mole) de méthacrylate de pentaméthyl -1,2,2,6,6 pipéridinyle-4 pur à 98 % résultant de l'exemple 4, (partie 1),
25 - 15 g de toluène sec,
* et d'autre part :
- 5,2 g (0,082 mole de fonctions Si-H) de l'huile polyméthylhydrogénosiloxane mise en oeuvre dans l'exemple 1.

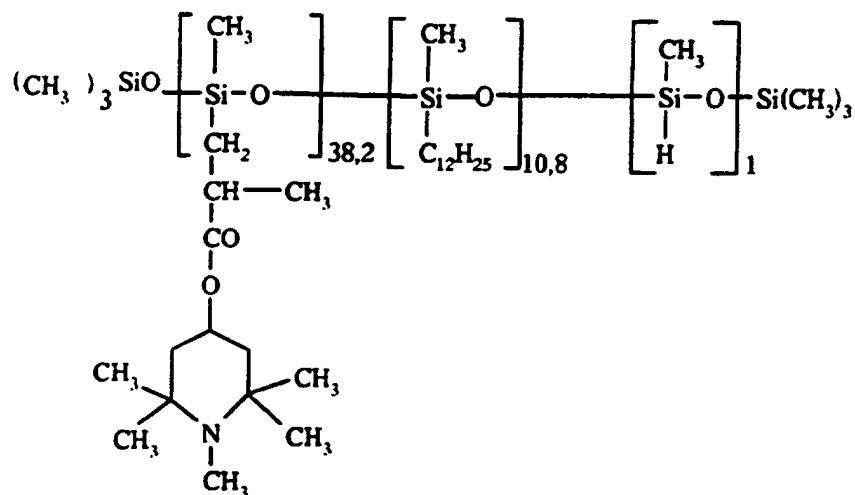
A deux reprises en cours de réaction (2 heures, puis 3 heures 30 minutes après le 30 début de la réaction) on rajoute 2,2 mg de la solution de catalyseur de Karstedt décrite dans l'exemple 1.

24 heures après le début de la réaction le taux de transformation des fonctions hydrogénosilyles (en moles) est de 71 % (soit un taux de transformation des fonctions méthacrylate de pentaméthyl pipéridinyle de 93 %); on injecte alors 8 g (0,0474 mole) 35 de dodécène-1 à 95 % en poids en 20 minutes en maintenant la température à 108°C.

4 heures après la fin de l'injection du dodécène, le taux de transformation des fonctions hydrogénosilyles est de 98,2 % .

Le produit obtenu est alors dévolatilisé pendant 2 heures 30 minutes à 130°C sous une pression réduite de $2,66 \cdot 10^2$ Pa. On récupère 21,8 g d'une huile limpide jaune dont les caractéristiques sont les suivantes :

- $M_n = 14110$ g ;
- 5 - 271,4 méq de fonctions amines Z pour 100 g d'huile ;
- structure moyenne de l'huile :



- de plus la résonnance magnétique nucléaire révèle la présence de 15 % molaire de 10 motifs T ;
- proportion de fonctions Z : 73,5 % (en moles de fonctions pour 100 atomes de Si) ;
- proportion de fonctions W : 20,8 %.

Exemple 5

15

Préparation d'un organopolysiloxane mixte à rotule carboxylate

Dans un réacteur tetracol de 50 cm³ muni d'une agitation mécanique centrale, d'un thermomètre en d'un réfrigérant à boules, on introduit :

- 20 - 31,1 g de toluène sec,
- 0,0034 g d'acétate de sodium, et
- 2,2 mg de la solution de catalyseur de Karstedt décrite dans l'exemple 1.

On porte le contenu du réacteur à 110 °C et on inerte le ciel avec de l'azote.

On coule alors simultanément en 80 minutes et à l'aide de deux seringues

25 séparées :

* d'une part :

- 15 g (0,062 mole) de méthacrylate de pentaméthyl -1,2,2,6,6 pipéridinylo-4 pur à 98 % résultant de l'exemple 4, partie 1),
- 15 g de toluène sec.

- 0,05 g de bis (3,5-ditertiobutyl 4-hydroxyphényl)méthane,
- * et d'autre part :
- 9,74 g (0,154 mole de fonctions Si-H) de l'huile polyméthylhydrogénosiloxane mise en oeuvre dans l'exemple 1.

5 En fin de coulées le taux de transformation des fonctions hydrogénosilyles est de 20,4 %. À deux reprises en cours de réaction (3 heures, puis 7 heures après le début de la réaction) on rajoute 2,2 mg de la solution de catalyseur de Karstedt décrite dans l'exemple 1.

10 24 heures 30 minutes après le début de la réaction, le taux de transformation des fonctions hydrogénosilyles (en moles) est de 27 % (soit un taux de transformation des fonctions méthacrylate de pentaméthyl pipéridinyde de 68 %); on injecte alors :

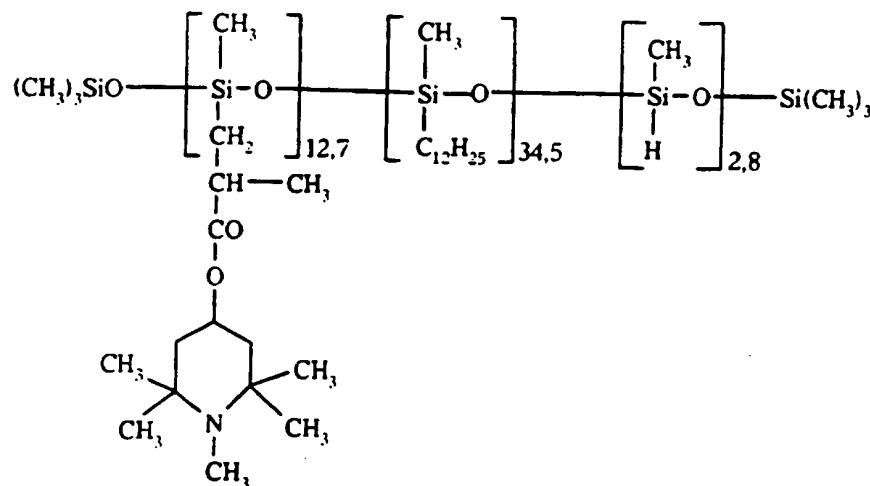
- 2,2 mg de la solution de catalyseur de Karstedt décrite dans l'exemple 1 et
- 31,1 g (0,184 mole) de dodécène-1 à 95 % en poids en 20 minutes en maintenant la température à 110 °C.

15 5 heures 30 minutes après la fin de l'injection du dodécène, le taux de transformation des fonctions hydrogénosilyles est de 94,4 % .

Le produit obtenu est alors dévolatilisé pendant 2 heures 30 minutes à 140 °C sous une pression réduite de $2,66 \cdot 10^2$ Pa. On récupère 35,3 g d'une huile limpide jaune dont les caractéristiques sont les suivantes :

20

- $M_n = 12000$ g
- 106,2 mEq de fonctions amines Z pour 100 g d'huile
- structure moyenne de l'huile :



25

- de plus la résonnance magnétique nucléaire révèle la présence de 3,4 % molaire de motifs T ;
- proportion de fonctions Z : 24,4 % (en moles de fonctions pour 100 atomes de Si) ;
- proportion de fonctions W : 66,3 %.

Exemple 6Photostabilisation du polypropylène (PP)

5 Préparation des compositions :

- malaxage 3 minutes à 160 °C de 100 parties en poids de PP ELTEX® PHV001P (grade 10) + 0,2 partie d'un antioxydant commercial (cf. définition ci-après) + 0,1 partie de stéarate de calcium + 0,2 partie de stabilisant ;
- compression sous une presse à plateau à 190 °C (1 minute de mise en contact + 1 minute de maintient à 250.10^5 Pa + 1 minute de refroidissement à la même pression).

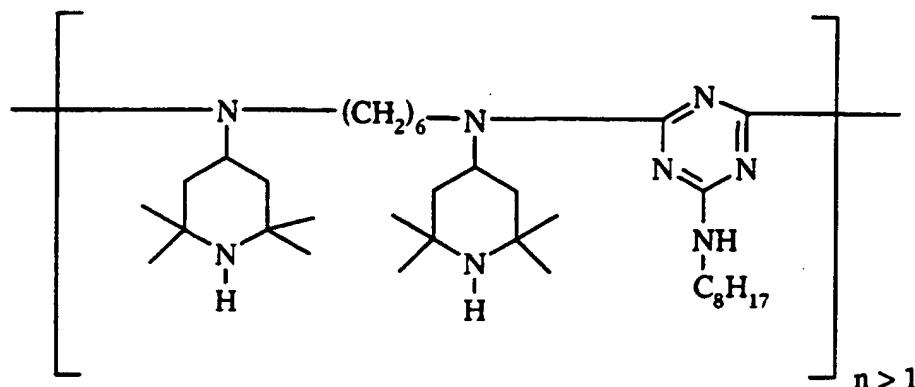
On obtient ainsi des plaques quasi-circulaire de 200 micromètres d'épaisseur d'où l'on découpe des éprouvettes.

15 Composition a témoin : stabilisant = CHIMASORB 944 (cf. formule ci-après) contenant 341 méq de fonctions pipéridinyles pour 100 g de stabilisant.

Compositions b, c, d et e : stabilisants = huiles silicones décrites respectivement dans les exemples 1, 3 (partie 2), 4 (partie 2) et 5.

20 Définition de l'antioxydant commercial mis en oeuvre : mélange 50 / 50 en poids de tétrakis(hydroxy-4'-ditertiobutyl-3',5'-phényl)-3 propionate de pentaérythrityle (commercialisé sous la dénomination IRGANOX® 1010) et de tris(ditertiobutyl-2,4-phényl)phosphite (commercialisé sous la dénomination IRGAFOS® 168).

25 Formule du CHIMASORB® 944 :



Les compositions b et c sont testées sous UV B, les compositions d et e sous UV A. La composition témoin a est testée sous UV A et UV B pour servir de comparaison.

Sous UV B le suivi de la dégradation s'effectue par spectrométrie Infra-Rouge. On mesure tous les deux jours, et ce jusqu'à rupture du film, l'augmentation de l'absorbance (en abréviation A2) de la bande des carbonyles à 1720 cm^{-1} résultant de la dégradation du PP et l'on ramène cette absorbance à l'absorbance (en abréviation 5 A1) d'une bande d'un groupement inerte (méthylène à 2722 cm^{-1}).

Composition	A2 / A1 au bout de :					Concentration en fonctions amines (mEq/100 g d'huile)
	2 jours	4 jours	6 jours	8 jours	9 jours	
a	0,054	0,066	0,13	rupture		341
b	0,075	0,076	0,07	0,08	rupture	197,8
c	0,058	0,046	0,08	0,09	rupture	248,3

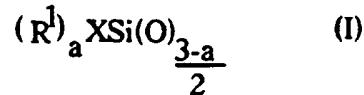
10 Sous UV A la dégradation étant beaucoup plus lente que sous UV B, le test de stabilisation s'effectue en comparant simplement les durées au bout desquelles il y a rupture des éprouvettes (D). Pour chaque composition trois éprouvettes sont testées.

Composition	Durée de rupture de l'éprouvette : D (heure)				Concentration en fonction amines (mEq/100 g d'huile)	D/nombre de mEq/100 g
	éprouv.1	éprouv.2	éprouv.3	moyenne		
a	744	768	798	770	341	2,26
d	878	1196	1196	1090	271,4	4,02
e	603	720	727	683	106,2	6,43

REVENDICATIONS

1.- Polyorganosiloxane mixte, caractérisé en ce qu'il comprend par molécule au moins 3 motifs siloxyles dont :

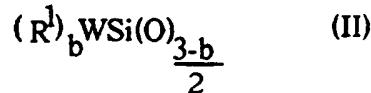
5 - au moins un motif siloxyle fonctionnel de formule :



dans laquelle :

- les symboles R^1 sont identiques ou différents et représentent un radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 4 atomes de carbone et phényle ;
- le symbole X représente un groupe monovalent de formule -A-Z où :
 - A est un radical divalent choisi parmi un atome d'oxygène et un radical de formule $-CH_2-CHR^2-COO-$ avec R^2 étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 3 atomes de carbone, la valence libre portée par l'atome de carbone étant reliée à l'atome de silicium;
 - le symbole Z représente un groupe monovalent, dont la valence libre est portée par un atome de carbone, comportant une fonction amine secondaire ou tertiaire, comprise dans une chaîne hydrocarbonée cyclique comportant de 8 à 30 atomes de carbone, dans laquelle les deux atomes de carbone cyclique situés dans les positions α et α' par rapport à l'atome d'azote cyclique ne comportent pas d'atome d'hydrogène ;
- a est un nombre choisi parmi 0, 1 et 2 ; et
 - au moins un autre motif siloxyle fonctionnel de formule :

25



dans laquelle :

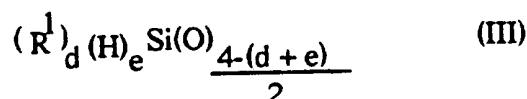
- les symboles R^1 ont les mêmes significations que celles données ci-avant à propos de la formule (I) ;
- le symbole W représente un groupe monovalent à fonction compatibilisante choisi parmi : un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant plus de 10 atomes de carbone ; un radical de formule $-R^3-COO-R^4$ dans laquelle R^3 représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 5 à 20 atomes de carbone et R^4 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone ; un radical de formule $-R^5-O-(R^6-O)_c-R^7$ dans laquelle R^5 représente un radical alkylène, linéaire ou

ramifié, ayant de 3 à 15 atomes de carbone, R⁶ représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 3 atomes de carbone, c est un nombre de 0 à 10 et R⁷ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone ou un radical acyle -CO-R⁸ où R⁸ représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 11 atomes de carbone ;

5 • b est un nombre choisi parmi 0, 1 et 2.

2.- Polyorganosiloxane selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins un autre motif siloxyle de formule :

10

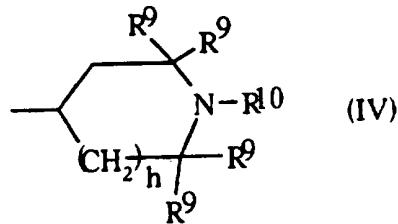


dans laquelle :

- les symboles R¹ ont les mêmes significations que celles données ci-avant à propos de la formule (I) ;
- d est un nombre choisi parmi 0, 1, 2 et 3 ;
- e est un nombre choisi parmi 0 et 1 ;
- la somme d + e est au plus égale à 3.

20 3.- Polyorganosiloxane selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les radicaux R¹ sont : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, et la rotule carboxylate est choisie parmi les radicaux divalents -CH₂-CH₂-COO- et -CH₂-CH(CH₃)-COO-.

25 4.- Polyorganosiloxane selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les fonctions amines Z sont choisies parmi les fonctions amines, secondaires ou tertiaires, comprises dans une chaîne hydrocarbonée cyclique, de formule :



30

dans laquelle :

- les radicaux R⁹, identiques ou différents entre eux, sont choisis parmi les radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 3 atomes de carbone, phényle et benzyle,

- R^{10} est choisi parmi un atome d'hydrogène, les radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, les radicaux alkylcarbonyles où le reste alkyle est un reste linéaire ou ramifié ayant de 1 à 8 atomes de carbone, les radicaux phényle et benzyle et un radical $O\cdot$;
- 5 • h est un nombre choisi parmi 0 et 1.

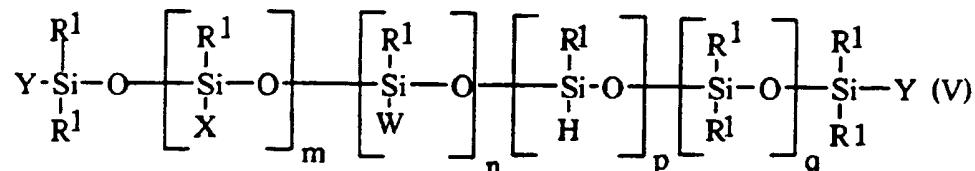
5.- Polyorganosiloxane selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les fonctions compatibilisantes W sont choisies : parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 11 à 30 atomes de carbone ; un radical de formule -

10 $R^3\text{-COO-}R^4$ dans laquelle R^3 représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 8 à 12 atomes de carbone et R^4 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; un radical de formule $-R^5\text{-O-}(R^6\text{-O})_c\text{-}R^7$ dans laquelle R^5 représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 9 à 12 atomes de carbone, R^6 représente un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 2 à 3 atomes

15 de carbone, c est un nombre de 0 à 6 et R^7 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical acyle $\text{-CO-}R^8$ où R^8 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 3 atomes de carbone.

20 6.- Polyorganosiloxane selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi :

- des copolymères polydiorganosiloxanes mixtes, linéaires, statistiques, séquencés ou à blocs, de formule moyenne :

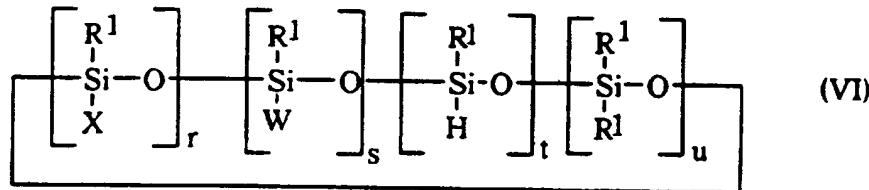


dans laquelle :

- les symboles R^1 , X et W ont les significations générales données ci-avant à propos des formules (I) et (II) ;
- 30 • les symboles Y représente un radical monovalent choisi parmi R^1 , X , W et un atome d'hydrogène ;
- m est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 180 ;
- n est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 180 ;
- p est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 10 ;
- 35 • q est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 100 ;

- avec les conditions selon lesquelles :
 - si m et n sont différents de 0 : la somme $m + n + p + q$ se situe dans l'intervalle allant de 5 à 200 ; le rapport $100 m / m + n + p + q + 2 \geq 0,5$; et le rapport $100 n / m + n + p + q + 2 \geq 0,5$, ce rapport étant identique ou différent du précédent rapport ;
 - si $m = 0$ et n est différent de 0 : au moins un des substituants Y représente le radical X ; la somme $m + n + p + q$ se situe dans l'intervalle allant de 5 à 100 ; et le rapport $100 n / m + n + p + q + 2 \geq 0,5$;
 - si m est différent de 0 et $n = 0$: au moins un des substituants Y représente le radical W ; la somme $m + n + p + q$ se situe dans l'intervalle allant de 5 à 100 ; et le rapport $100 m / m + n + p + q + 2 \geq 0,5$; et
 - si $m = 0$ et $n = 0$: la somme $p + q$ se situe dans l'intervalle allant de 5 à 100 ; l'un des substituants Y étant le radical X ; et l'autre substituant Y étant le radical W ;

15 et ceux de formule moyenne :



dans laquelle :

- 20 • les symboles R^1 , X et W ont les significations générales données ci-avant à propos des formules (I) et (II) ;
- r est un nombre entier ou fractionnaire allant de 1 à 9 ;
- s est un nombre entier ou fractionnaire allant de 1 à 9 ;
- t est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 0,5 ;
- 25 • u est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 5 ;
- la somme $r + s + t + u$ se situe dans l'intervalle allant de 3 à 10.

7.- Polyorganosiloxane PL1 selon la revendication 6, caractérisé en ce que :

- les symboles Y représentent R^1 ;
- 30 • m est un nombre entier ou fractionnaire allant de 1 à 90 ;
- n est un nombre entier ou fractionnaire allant de 1 à 90
- p est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 5 ;
- q est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 50 ;
- la somme $m + n + p + q$ est un nombre entier ou fractionnaire allant de 10 à 100 ;
- 35 • le rapport $100 m / m + n + p + q + 2$ se situe dans l'intervalle allant de 10 à 90 ;

- le rapport $100 n / m + n + p + q + 2$ se situe dans l'intervalle allant de 10 à 90, ce rapport étant identique ou différent du rapport précédent ;
- les radicaux R^1 , X et W possèdent simultanément les définitions données ci-avant à propos de chacun d'eux dans les revendications 3, 4 et 5.

5

8.- Polyorganosiloxane PC1 selon la revendication 6, caractérisé en ce que :

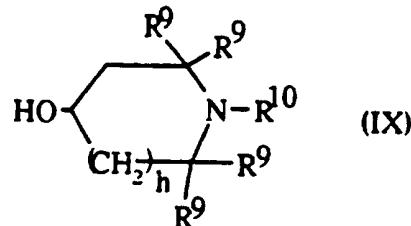
- r est un nombre entier ou fractionnaire allant de 1 à 4,5 ;
- s est un nombre entier ou fractionnaire allant de 1 à 4,5 ;
- t est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 0,25 ;
- 10 • u est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 2,5 ;
- la somme $r + s + t + u$ est un nombre entier ou fractionnaire allant de 3 à 5 ;
- les radicaux R^1 , X et W possèdent simultanément les définitions données ci-avant à propos de chacun d'eux dans les revendications 3, 4 et 5.

15

9.- Procédé de préparation d'un polyorganosiloxane mixte à rotule oxygène, selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que, selon ledit procédé, il est obtenu par réaction de déshydrogénococondensation et d'addition (hydrosilylation) simultanées ou par réactions de déshydrogénococondensation puis d'addition (hydrosilylation) successives, ce à partir : des organohydrogénopolysiloxanes (H) correspondants exempts des fonctions Z équipée(s) de la rotule oxygène et W, du (ou des) composé(s) organique(s) hydroxylé(s) (Ψ) dont dérive(nt) la (ou les) fonction(s) Z équipée(s) de la rotule oxygène, et du (ou des) composé(s) éthyléniquement insaturé(s) en bout de chaîne (Ξ) dont dérive(nt) le (ou les) fonction(s) W, et que les quantités des réactifs mis en oeuvre correspondent à un rapport molaire $[(\Psi) + (\Xi)] / SiH$ [de (H)] qui est de l'ordre de 1 à 5.

10.- Procédé de préparation d'un polyorganosiloxane mixte à rotule carboxylate, selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que, selon ledit procédé, il est obtenu par réaction d'additions (hydrosilylations) simultanées ou successives, ce à partir : des organohydrogénopolysilanes (H) correspondants exempts des fonctions Z équipée(s) de la rotule carboxylate et W, du (ou des) composé(s) organique(s) éthyléniquement insaturé(s) en bout de chaîne (Ψ') dont dérive(nt) la (ou les) fonction(s) Z équipée(s) de la rotule carboxylate, et du (ou des) composé(s) éthyléniquement insaturé(s) en bout de chaîne (Ξ) dont dérive(nt) la (ou les) fonction(s) W, et que les quantités des réactifs mis en oeuvre correspondent à un rapport molaire $[(\Psi') + (\Xi)] / SiH$ [de (H)] qui est de l'ordre de 1 à 5.

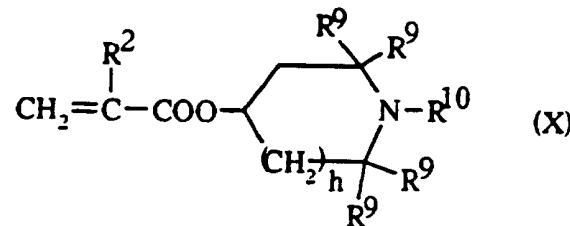
11.- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les composés organiques hydroxylés (Ψ), dont dérivent les fonctions Z équipées de la rotule oxygène (ou encore : dont dérivent les groupes monovalents X), sont ceux de formule :



5

dans laquelle les symboles R^9 , R^{10} et h ont les significations données ci-avant à propos de la formule (IV).

12.- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que les composés organiques insaturés (Ψ') dont dérivent les fonctions Z équipées de la rotule carboxylate (ou encore : dont dérivent les groupes monovalents X), sont ceux de formule :



15 dans laquelle les symboles R^2 , R^9 , R^{10} et h ont les significations données ci-avant à propos de la définition du symbole X et de la formule (IV).

13.- Utilisation d'une quantité efficace d'un polyorganosiloxane mixte selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comme stabilisants contre la dégradation lumière, oxydante et thermique des polymères organiques.

14.- Utilisation selon la revendication 13, caractérisée en ce que les polymères organiques à stabiliser sont choisis parmi les polyoléfines, les polyuréthannes, les polyamides, les polyesters, les polycarbonates, les polysulfones, les polyéthers-sulfones, les polyéthers-cétones, les polymères acryliques, leurs copolymères et leurs mélanges.

15.- Composition de polymère organique stabilisé contre la dégradation lumière, oxydante et thermique, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- pour 100 g de polymère organique à stabiliser,
- une quantité de polyorganosiloxane mixte selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 qui apporte de 0,04 à 20 milliéquivalents en fonction(s) amine(s) stériquement encombrée(s).

16.- Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que les polymères organiques à stabiliser sont choisis parmi les polyoléfines, les polyuréthannes, les polyamides, les polyesters, les polycarbonates, les polysulfones, les polyéthers-sulfones, les polyéthers-cétones, les polymères acryliques, leurs copolymères et leurs mélanges.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 95/01501

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ : C08G77/26 C08G77/388
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ : C07F C08G C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP, A, 0 388 321 (RHONE-POULENC) 19 September 1990 cited in the application * page 6, lines 53-56; examples 7, 10-16; claims 1, 11-14*	1-16
Y	EP,A,0 581 520 (GE PLASTICS JAPAN LIMITED) 2 February 1994 *abstract; examples; claims*	1-8,10, 12-16
Y	EP,A,0 358 190 (UNION CARBIDE) 14 March 1990 cited in the application * examples 2, 8 *	1-9,11, 13-16
Y	US,A,4 177 186 (J. RODY ET AL.) 4 December 1979 * abstract, claims 1, 11-13 *	1-7, 13-16

<input type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/>	See patent family annex.
* Special categories of cited documents:			
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
4 March 1996 (04.03.96)	03 April 1996 (03.04.96)
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office	Authorized officer

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 95/01501

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-388321	19-09-90	FR-A-	2642764	10-08-90
		AU-B-	4900990	09-08-90
		CA-A-	2007931	03-08-90
		EP-A-	0665258	02-08-95
		FI-B-	95719	30-11-95
		IL-A-	92653	29-12-94
		JP-C-	1864231	08-08-94
		JP-A-	2235932	18-09-90
		NO-B-	177751	07-08-95
EP-A-581520	02-02-94	JP-A-	6049350	22-02-94
EP-A-358190	14-03-90	US-A-	4927898	22-05-90
		AU-B-	4107189	15-03-90
		JP-A-	2174786	06-07-90
US-A-4177186	04-12-79	CH-A-	598310	28-04-78
		AU-B-	1436976	01-12-77
		BE-A-	842235	26-11-76
		DE-A-	2621842	09-12-76
		FR-A,B	2312534	24-12-76
		GB-A-	1502557	01-03-78
		JP-C-	1345375	29-10-86
		JP-A-	51143675	10-12-76
		JP-B-	61010477	29-03-86
		NL-A-	7605696	30-11-76

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den : Internationale No
PCT/FR 95/01501

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08G77/26 C08G77/388

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C07F C08G C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP,A,0 388 321 (RHONE-POULENC) 19 Septembre 1990 cité dans la demande * page 6, lignes 53-56; exemples 7, 10-16; revendications 1, 11-14 *	1-16
Y	EP,A,0 581 520 (GE PLASTICS JAPAN LIMITED) 2 Février 1994 * abrégé; exemples; revendications *	1-8,10, 12-16
Y	EP,A,0 358 190 (UNION CARBIDE) 14 Mars 1990 cité dans la demande * exemples 2, 8 *	1-9,11, 13-16
Y	US,A,4 177 186 (J. RODY ET AL.) 4 Décembre 1979 * abrégé; revendications 1, 11-13 *	1-7, 13-16

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *'A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *'E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *'L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *'O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *'P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *'T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *'X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *'Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *'Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 4 Mars 1996	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 03.04.96
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patenttaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+ 31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Hoepfner, W

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De la Internationale No

PCT/FR 95/01501

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-388321	19-09-90	FR-A- 2642764 AU-B- 4900990 CA-A- 2007931 EP-A- 0665258 FI-B- 95719 IL-A- 92653 JP-C- 1864231 JP-A- 2235932 NO-B- 177751	10-08-90 09-08-90 03-08-90 02-08-95 30-11-95 29-12-94 08-08-94 18-09-90 07-08-95
EP-A-581520	02-02-94	JP-A- 6049350	22-02-94
EP-A-358190	14-03-90	US-A- 4927898 AU-B- 4107189 JP-A- 2174786	22-05-90 15-03-90 06-07-90
US-A-4177186	04-12-79	CH-A- 598310 AU-B- 1436976 BE-A- 842235 DE-A- 2621842 FR-A,B 2312534 GB-A- 1502557 JP-C- 1345375 JP-A- 51143675 JP-B- 61010477 NL-A- 7605696	28-04-78 01-12-77 26-11-76 09-12-76 24-12-76 01-03-78 29-10-86 10-12-76 29-03-86 30-11-76